

毕节市煤矿废水重金属成分研究

刘沛友,石越辉,支嘉健,刘勇

(毕节市环境监测中心站,贵州 毕节 551700)

摘要:以毕节市五个具有代表性的煤矿废水为样本,分析了矿井废水中铁、锰、铜、锌、铅、镉几种重金属成分及其含量,为毕节市在环境保护中对煤矿废水监测和煤矿周边土壤污染调查、治理提供数据支持。结果表明,该地区煤矿废水主要含有铁、锰、铅三种重金属。其中铁最高浓度为 $45.5352 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,锰最高浓度为 $2.6736 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,铅最高浓度为 $0.0526 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。矿井废水中铁含量较高时,伴有锰元素且含量也较高。在煤矿废水监控和周边土壤污染调查、治理时应以铁、锰、铅三种重金属为主要对象。

关键词:煤矿废水;重金属;成分;数据支持

中图分类号:X832

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2015)06-0053-04

HEAVY METAL COMPONENT RESEARCH IN COAL MINE WASTE WATER OF BIJIE CITY

LIU Pei-you, SHI Yue-hui, ZHI Jia-jian, LIU Yong

(Bijie Municipal Environmental Monitoring Center Station, Bijie, 551700 China)

Abstract:The composition and content of heavy metals in mine waste water, such as Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, were analyzed, which used five representative samples of coal mine waste water in Bijie city. The research will provide data support for monitoring mine waste water and investigating and governing surrounding soil pollution of coal mine during the environmental protection process in Bijie. The result indicated that the coal mine waste water in this area mainly contained Fe, Mn and Pb, and their maximum concentration were $45.5352 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $2.6736 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.0526 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. In addition, when the content of Fe in mine waste water was high, the content of Mn would also be at a high level. In conclusion, the monitoring of mine waste water and the researching and the governing of surrounding soil pollution of coal mine should focus on three heavy metals, Fe, Mn and Pb.

Key words:coal mine waste water, heavy metal, component, data support

煤矿开采过程中产生的矿井废水,主要污染物有悬浮物、石油类和重金属^[1]。而其中的重金属成分,因煤矿所处地区的不同而存在差异,对环境造成的污染程度也轻重不一,所以环境保护和废水治理的方式和侧重点不尽相同。毕节市位于贵州省西北部,区域内拥有丰富的煤炭资源,近年来,靠原煤开采、煤电、煤化工等工业支撑着地区

的经济发展,同时也产生了许多工业废水,而煤矿废水就是其中之一。有些煤矿开采区位于饮用水源的支流上游,有些则周边是基本农田,可见,对煤矿矿井废水的监控与治理尤为重要。因此选取毕节市的A、B、C、D、E五个具有代表性的煤矿矿井废水为样本,分析其矿井废水中铁、锰、铜、锌、铅、镉六种重金属成分及其含量,为毕节市在环境保护中对矿井废水排放监控和矿井周边土壤污染调查、治理提供科学依据。

收稿日期:2015-01-12

第一作者简介:刘沛友(1984-),男,硕士,主要从事环境监测分析与研究。

1 实验仪器和试剂

1.1 实验仪器

TAS-900 原子吸收分光光度计(普析),无油气体压缩机,50 mL 和 100 mL 容量瓶、移液管、5-50 μL 移液器,250 mL 烧杯,500 mL 塑料瓶。

1.2 实验试剂

超纯水,盐酸(优级纯),硝酸(优级纯),乙炔,氩气,从环境保护部标准样品研究所购买的铁、锰、铜、锌、铅、镉标准溶液以及铁、锰标准样品。

2 实验方法和实验步骤

2.1 水样的采集

用稀硝酸浸泡并洗干净的塑料瓶,对每个煤矿矿井废水间隔 2 小时采样一次,共采样四次;将四次水样混合,得到一个煤矿废水的混合水样,加入保存剂 HNO_3 至 $\text{PH}<2$,待分析使用^[2,3]。

2.2 实验步骤

按照国家环境保护总局编写的《水和废水监测分析方法》(第四版)中火焰原子吸收法测定铁、锰、铜、锌;石墨炉原子吸收法测定铅、镉^[4]。

3 标准曲线的绘制

将配制好的标准溶液,用原子吸收分光光度计直接进行标准曲线的绘制^[4],铁、锰、铜、锌、铅、镉的相关数据见表 1-表 6。

表 1 Fe 标准曲线数据

编号	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
标样浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0000	0.5000	1.0000	3.0000	5.0000
吸光度(Abs)	0.0012	0.0689	0.1238	0.3540	0.6218
线性方程及相关系数	$y=0.1225x+0.0012$ $r=0.9993$				

表 2 Mn 标准曲线数据

编号	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
标样浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0000	0.2500	0.5000	1.5000	2.5000
吸光度(Abs)	0.0038	0.0762	0.1339	0.3926	0.6323
线性方程及相关系数	$y=0.2509x+0.0094$ $r=0.9998$				

表 3 Cu 标准曲线数据

编号	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
标样浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0000	0.2500	0.5000	1.5000	2.5000
吸光度(Abs)	0.0033	0.0594	0.1064	0.2945	0.4687
线性方程及相关系数	$y=0.1851x+0.0106$ $r=0.9996$				

表 4 Zn 标准曲线数据

编号	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
标样浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0000	0.0500	0.1000	0.3000	0.5000
吸光度(Abs)	0.0041	0.0349	0.0605	0.1687	0.2690
线性方程及相关系数	$y=0.5281x+0.0071$ $r=0.9997$				

表 5 Pb 标准曲线数据

编号	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
标样浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0000	0.0100	0.0500	0.1000
吸光度(Abs)	0.0437	0.0701	0.1717	0.2992
线性方程及相关系数	$y=2.5513x+0.0441$ $r=1.000$			

表 6 Cd 标准曲线数据

编号	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
标样浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0000	0.0050	0.0100	0.0500
吸光度(Abs)	0.0007	0.0042	0.0080	0.0338
线性方程及相关系数		$y=0.6579x+0.0010$	$r=0.9998$	

4 实验结果

行 Fe、Mn、Cu、Zn、Pb、Cd 分析, 结果见表 7-表 11。

4.1 矿井废水的测定

分别对 A、B、C、D、E 五个煤矿的矿井废水进

表 7 A 煤矿矿井废水监测结果

测量次数		1	2	3	4	5	6	平均浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%
浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Fe	1.3383	1.3321	1.3258	1.3308	1.3244	1.3277	1.3298	0.51
	Mn	0.01L	0.01L	0.01L	0.01L	0.01L	0.01L	0.01L	0.00
	Cu	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.00
	Zn	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.00
	Pb	0.0108	0.0129	0.0130	0.0117	0.0152	0.0158	0.0132	0.19
	Cd	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.00

注:未检出用检出限加“L”表示。

表 8 B 煤矿矿井废水监测结果

测量次数		1	2	3	4	5	6	平均浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%
浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Fe	18.1285	18.1465	18.1145	18.1010	18.0620	18.0725	18.1042	3.25
	Mn	2.6628	2.6414	2.6872	2.6872	2.6956	2.6676	2.6736	2.02
	Cu	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.00
	Zn	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.00
	Pb	0.0238	0.0229	0.0230	0.0237	0.0231	0.0241	0.0234	0.05
	Cd	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.00

注:未检出用检出限加“L”表示;Mn 稀释 2 倍,Fe 稀释 5 倍。

表 9 C 煤矿矿井废水监测结果

测量次数		1	2	3	4	5	6	平均浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%
浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Fe	13.1610	13.1670	13.1740	13.1705	13.1900	13.1490	13.1686	1.37
	Mn	1.0614	1.0720	1.0863	1.0734	1.0449	1.0356	1.0623	1.90
	Cu	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.00
	Zn	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.00
	Pb	0.001L	0.001L	0.001L	0.001L	0.001L	0.001L	0.001L	0.00
	Cd	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.00

注:未检出用检出限加“L”表示;Fe 稀释 5 倍。

表 10 D 煤矿矿井废水监测结果

测量次数	1	2	3	4	5	6	平均浓度 /mg·L ⁻¹	相对标准偏差 /%
Fe	2.2299	2.2197	2.2084	2.1972	2.2035	2.2145	2.2122	1.17
Mn	0.01L	0.01L	0.01L	0.01L	0.01L	0.01L	0.01L	0.00
Cu	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.00
Zn	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.00
Pb	0.0123	0.0111	0.0108	0.0121	0.0116	0.0119	0.0116	0.06
Cd	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.00

注:未检出用检出限加“L”表示。

表 11 E 煤矿矿井废水监测结果

测量次数	1	2	3	4	5	6	平均浓度 /mg·L ⁻¹	相对标准偏差 /%
Fe	45.5460	45.5211	45.5399	45.5420	45.5209	45.5412	45.5352	1.12
Mn	1.8946	1.8915	1.8968	1.8922	1.8951	1.8947	1.8942	0.20
Cu	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.00
Zn	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.05L	0.00
Pb	0.0514	0.0533	0.0535	0.0516	0.0528	0.0530	0.0526	0.09
Cd	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.0001L	0.00

注:未检出用检出限加“L”示;Fe 稀释 20 倍。

4.2 质控样的测定

为了保证测量结果的准确性,对 Fe、Mn 进行质控样分析,结果见表 12 和表 13。

表 12 Fe 质控样测定结果

测量次数	1	2	3	4	5	6
吸光度(Abs)	0.1259	0.1248	0.1288	0.1265	0.1235	0.1278
测量浓度/ mg·L ⁻¹	1.0178	1.0086	1.0414	1.0226	0.9986	1.0336
平均浓度/ mg·L ⁻¹	1.0204					
相对标准偏差/%	1.58					
质控样浓度/ mg·L ⁻¹	1.01±0.04					

表 13 Mn 质控样测定结果

测量次数	1	2	3	4	5	6
吸光度(Abs)	0.1680	0.1677	0.1672	0.1672	0.1677	0.1648
测量浓度/ mg·L ⁻¹	0.6320	0.6310	0.6291	0.6290	0.6311	0.6195
平均浓度/ mg·L ⁻¹	0.6286					
相对标准偏差/%	0.46					
质控样浓度/ mg·L ⁻¹	0.603±0.029					

5 结果与讨论

在选定的 A、B、C、D、E 五个煤矿中,全部矿井废水含有铁;三个矿井废水含有锰;四个矿井废水含有铅;铜、锌、镉均未检出。当矿井废水铁含量

较高时,伴有锰元素,且含量也较高。毕节市在煤矿废水污染防治和废水排放监控时,应以铁、锰、铅为主要监控对象;在矿井周边土壤污染调查、治理时,也应重点考查这三种重金属元素。统计结果见表 14。

(下转第 6 页)

硫化法可以回收铜、铁。利用酸性矿井排水污泥从二级污水中除磷是非常有前途的,可以解决水体富营养化问题。由于高碱度处理过程,使污泥能够有效中和酸性矿井废水。用排水污泥处理矿井水中的铅、锌和其他重金属,具有较高的去除速率和去除率。利用多级序批联合处理装置,将含锌丰富的煤矿废水和城市生活污水进行联合处理,硝化除磷,去除大量的金属离子。还有研究酸性矿井废水和砂砾筛选的城市污水联合处理系统,通过选取两者合适的配比,在石灰添加单元制造缺氧环境,促进细菌对硫酸盐的还原,去除硫酸盐。

3 总结与建议

总体看来,国内煤矿废水的处理原理、工艺、方法与一些西方国家进行的矿井水无害化处理工艺类似,但西方国家在吸附剂、高分子有机絮凝剂方面的研究创新比较多,种类也较为丰富,处理效果也较好,多级连续处理系统中的自动检测和控制技术方面比较先进,如大规模真空膜蒸馏系统的应用,我们应当在吸附剂的研发和处理系统方面多做改进。注重煤矿废水的综合利用,处理

后作生产和公共生活用水、改善生态环境,如可以利用膜技术处理后的煤矿废水作为发电厂锅炉补给水,矿井水经过反渗透淡化处理后,可降低生产用水管道的腐蚀,缩短清洗周期和延长使用寿命。注重多级连续流动反应器处理工艺的开发和应用,对市政废水和煤矿废水进行联合处理,可以节约投资成本,提高水质,节约化石燃料和材料的使用量。采用分质供水方式,根据不同的处理工艺后的出水,满足不同的用水需求。

参考文献

- [1] 肖利萍,于洋.埠新矿区矿井水资源化混凝试验研究[J].中国矿业大学学报,2002,31(2),212.
- [2] 李亚新,药宝宝.微生物法处理含硫酸盐酸性矿井水[J].煤矿环境保护,2000,14(1):17~22.
- [3] 叶立贞.中国煤炭工业百科全书.北京:煤炭工业出版社,1994:442-443.
- [4] 郭伟.矿井水硫酸盐、总硬度去除的试验研究[D].太原:太原理工大学,2009.
- [5] D. Mohan, S. Chander, Single, binary and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite, J. Colloid. Interf. Sci. 299 (2006) 76-87.

(上接第56页)

表14 重金属检测结果分析

项目 煤矿名称	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd
A	√,低	×	×	×	√,低	×
B	√,高	√,高	×	×	√,低	×
C	√,高	√,高	×	×	×	×
D	√,低	×	×	×	√,低	×
E	√,高	√,高	×	×	√,低	×

注:打"√"表示有检出,打"×"表示未检出;"高"表示含量高,"低"表示含量低。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局.GB 20426-2006,煤炭工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2006:1-6.
- [2] 国家环境保护总局.HJ/T 91-2002,地表水和污水监测技术规范[S].北京:中国环境科学出版社,2002:1-47.

- [3] 国家环境保护总局.HJ/T 92-2002,水污染物排放总量监测技术规范[S].北京:中国环境科学出版社,2002:1-13.
- [4] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].第四版.北京:中国环境科学出版社,2002.